

## 明 細 書

## 基板処理方法及び基板処理装置

5

技 術 分 野

本発明は、例えば半導体ウェーハ、液晶表示装置用基板、記録ディスク用基板、  
或いはマスク用基板や、その他の基板表面を高品質及び効率よく乾燥処理するた  
10 めの基板処理方法及び基板処理装置に関する。

背 景 技 術

各種基板のうち、例えば半導体ウェーハ（以下ウェーハという）の表面を清浄  
なものにするために、ウェーハ表面を薬液によって洗浄したのち、純水等の処理  
15 液によって洗浄を行い、更に有機溶剤、例えばイソプロピルアルコール（以下、「I  
P A」という）等の有機溶剤を用いてウェーハを乾燥させる処理が行われている。  
より具体的には、この処理は、ウェーハを薬液及び純水によって洗浄した後、I  
P Aの蒸気に晒してウェーハの表面にI P Aを凝縮させ、このI P Aの凝縮によ  
り、それまでウェーハに付着していた純水をI P Aと置換させ、この純水がウェ  
20 ーハの表面から流れ落ちることに伴い、パーティクル等の汚染物質を洗い流す工  
程、その後、I P Aを蒸発させてウェーハ表面を乾燥させる乾燥工程とからなる。  
この乾燥工程において、ウェーハの表面に水滴が僅かでも残ると、ウェーハ表面  
にウォータマークが形成され、このウォータマークはパーティクルと同様にウェ  
ーハの品質を悪化させる原因となる。このため、半導体の製造工程においては、  
25 これらの汚染物質等がウェーハに付着しないようにしなければならない。そして、  
このような対策を講じたウェーハ等の基板表面処理法及び処理装置が多数考案さ  
れ実用化され、例えば特開2001-271188号公報（図1、第5頁左欄～  
第6頁左欄参照）、特開平11-191549号公報（特許請求の範囲、段落〔0

018] ~ [0024]、図1参照)等、特許文献でも多く紹介されている。

そこで、以下に特開2001-271188号公報に開示されている基板処理装置を図10及び図11を参照しながら説明する。なお、図10は前記特許文献  
5 に記載された基板処理装置の断面図である。この基板処理装置1は、処理すべき基板(例えばウェーハ)を収容する処理槽2と、処理槽2の内部に処理液(例えば純水)を供給する処理液導入管3と、有機溶剤液(例えばIPA)を収容する蒸気発生槽4と、処理槽2から処理液を排出する処理液排出部5と、蒸気発生槽4内に加熱された有機溶剤を供給するための加熱溶剤供給装置6、6'とを備え、  
10 前記基板は、複数枚が等ピッチで平行にかつ垂直に起立した状態で処理槽2内に搬送され、各基板の表面処理が行われるようになっている。

この基板処理装置1では、以下の工程により、各種基板、例えば半導体ウェーハW(以下ウェーハWという)の表面処理が行われる。

15 1) ウェーハの搬入工程

待機状態にある処理装置1の純水が貯留された処理槽2の蓋2<sub>1</sub>が開けられ、複数枚のウェーハWが処理槽2の内槽2<sub>2</sub>内へ搬送されて純水J中に投入・浸漬され蓋2<sub>1</sub>が閉じられる。そののち、不活性ガス供給管8<sub>1</sub>から処理槽2内に不活性ガス、例えば窒素ガスが供給され、処理槽2内の空気がこの窒素ガスで置換される。

20 2) 乾燥工程

次いで、ウェーハWの水洗い又はリンスが行われたのちに、蒸気発生槽4内にバブリング用の窒素ガスN<sub>2</sub>が供給され、有機溶剤液、例えばIPAの蒸気を発生させ、発生した蒸気が蒸気吐出口4<sub>1</sub>から処理槽2内に導入され純水Jの上の空間に充填される。

25 その後に内槽排液管5<sub>1</sub>の開閉弁が開かれ、流量制御弁を介して内槽2<sub>2</sub>内の純水Jが少しずつ排出され、純水Jの液面が下がって、ウェーハWがその上端から液面上に次第に露出される。

ウェーハWの表面が液面上に露出されると、それに伴って処理槽2内のIPA

の蒸気が液面上のウェーハWの表面に触れる。このとき、処理槽2内の純水Jは、  
ほぼ室温に設定されているので、ウェーハWの温度もほぼ室温となっている。こ  
のためIPAの蒸気がウェーハWに触れて急冷され、液面上のウェーハWの表面  
にIPAの蒸気が凝縮し、この凝縮したIPAが純水の表面張力を下げ、それま  
5 でウェーハWに付着していた純水がこのIPAと置換される。純水J全てを排出  
した後、不活性ガス供給管8<sub>1</sub>から処理槽2内に不活性ガスを供給することにより  
IPAが蒸発してウェーハWの表面が乾燥処理される。

### 3) ウェーハの搬出工程

その後、内槽2<sub>2</sub>内の純水Jが排出されたのちに、排気工程を経て基板処理を終  
10 了させ、蓋2<sub>1</sub>が開放され、ウェーハWが処理槽2から取り出される。

この基板処理装置によると、一連の処理工程が1つの密閉された処理槽内で行  
なわれるので、ウェーハが大気に全く触れることがなく、ウェーハを能率よく処  
理できると共に、ウェーハ表面にパーティクルやウォータマーク等の汚染物質が  
付着することを抑制できる。

15

しかし、近年、この種の基板処理装置で処理されるウェーハは、処理効率を高  
めるために、可能な限り多数のウェーハを処理槽内に挿入する必要があり、場合  
によっては50～100枚といったロット単位でウェーハが処理槽内で同時に処  
理されることから、各ウェーハ間の隙間は更に狭くなる傾向にあり、しかも、ウ  
20 ェーハの直径も200mmから300mmに大口径化してきている。そのため、  
直径が200mm以下の比較的小さなウェーハでは、ウォータマークの発生を抑  
制できたが、直径が300mmのような大口径のウェーハではウォータマークが  
発生してしまい、従来装置での処理には限界がある。

25 そこで本発明者らは、このようなウォータマークが残る原因を様々な角度から  
検討した結果、その原因は、乾燥ガス中のIPA蒸気は、IPA中に不活性ガス  
をバブリングすることにより得たものであるため、飽和濃度未満のIPA気体以  
外に微小なIPAの液体粒（以下、「ミスト」という。）が多量に含まれているが、

このミストの大きさ（サイズ）及び質量が窒素ガスのそれに比べて大きくて重いので、狭いウェーハ間の隙間を通り難く、ウェーハの口径が300mmにもなるとIPAミストの供給口から遠く離れたウェーハ表面にはIPAミストが供給され難くなるため、IPAによる置換が十分に行われないことにあることを見出した。すなわち、乾燥ガス中に含まれる全IPA量が同じであれば、IPAミストのサイズが大きいとそのミストの数は減り、逆にIPAミストのサイズが小さいとそのミストの数は増える。しかも、IPAミストのサイズが大きければ、その分だけ質量も重く、移動スピードが遅くなってしまう。そのため上記2)の乾燥工程において、乾燥ガスが処理槽内の複数枚のウェーハ間に供給されても、ウェーハの表面に付着した洗浄液の水滴数とIPAミストの粒数が均衡せず、例えばIPAミストの粒数が水滴数より少なければ、一部の水滴がIPAによって置換されずに残り、ウォータマークの発生原因となってしまう。

加えて、IPAミストのサイズが大きくて重いので狭いウェーハ間の隙間を通り難くなるため、大口径300mmのウェーハでは、供給口から遠く離れたウェーハ表面にIPAミストが届く前に近くの表面に付着してしまうものが多くなる。したがって、遠く離れたウェーハ表面では、供給されるIPAミストの数は少なくなり、また、IPAミストが均等に供給されなくなる。すなわち、IPAミストの供給口に近いウェーハ表面には十分以上のIPAミストが供給されるが、供給口より遠いウェーハ表面には十分なIPAミストが供給されないので、IPAミスト供給口から遠いウェーハ表面ではウェーハ表面に付着していた洗浄液のIPAによる置換が十分に行われなくなり、それがウォータマークの発生原因となるわけである。

この水滴がIPAによって置換される状況を図11を参照して説明する。なお、図11は、乾燥処理時におけるIPAミストとウェーハW上に付着した洗浄液の水滴（以下DIWという）との関係を模式的に示した断面図である。上記2)の乾燥工程において、図11(a)に示すように、サイズの大きいIPAミスト（液

体)を含むIPA蒸気と窒素ガス $N_2$ (気体)との混合ガスを処理槽内に供給し、ウェーハW間に供給する。すると、図11(b)に示すように、DIWがIPA蒸気によって置換されるが、IPAミストのサイズが大きいために移動速度が遅く、更に、大口径の300mmのウェーハを多数枚(50~100枚)処理槽内で同時に処理するため、IPAミストの数量も限定されることから全部のDIWにまで届かない場合が発生する。このような原因により、乾燥ガスの供給口から遠くのウェーハ表面にIPAミストが届く前に近くの表面に付着してしまい、遠くの表面にIPAミストが供給されなくなる。したがって、図11(c)に示したように、DIWが残ったままとなり、これがウォータマークの発生原因となる。

10

一方、特開平11-191549号公報には、有機溶剤中に不活性ガスをバブリングすることなく、有機溶剤を蒸発槽内で加熱蒸発させて有機溶剤蒸気と不活性ガスとの混合ガスを発生させ、該混合ガスを配管内で別途不活性ガスで希釈すると共に加熱保温して噴射ノズルより噴射するようになした基板処理装置が開示されている。この基板処理装置では、配管内及びノズルから噴出されるガス中の有機溶剤蒸気は完全に気体となっており、このような完全に気体となっている有機溶剤蒸気を使用すれば、気体の有機溶剤分子の大きさはミストの大きさよりも遙かに小さいために、上述のような有機溶剤ミストを使用した場合の問題点は生じないことになる。

20

しかしながら、完全に気体となっている有機溶剤蒸気を使用して基板処理を行っても、乾燥ガス中の有機溶剤蒸気濃度は飽和濃度以上にはならないから、乾燥ガス中の有機溶剤の絶対量は少ない。したがって、下記特許文献2に開示されている基板処理装置では、有機溶剤蒸気を大きな基板の隅々まで行き渡らせて基板表面の水分と置換させるためには非常に時間がかかるので、上述の基板表面に形成されるウォータマークが少なく、殆ど零にすると共にパーティクルの付着をなくし、乾燥処理スピードの高い基板処理方法及び装置を提供するという課題を達成するには至っていない。

25

なお、一般に「蒸気」とは「気体」のことを示すが、基板処理の技術分野においては上述の乾燥ガスのように「気体」以外に「微小な液体粒（ミスト）」を含むものも慣用的に「蒸気」ないしは「ペーパ」と表現されているので、本願明細書及び特許請求の範囲においても「気体」以外に「微小な液体粒（ミスト）」を含むものも「蒸気」と表すこととする。

### 発 明 の 開 示

そこで、本発明者らは、上記の検討結果を基にして種々検討を重ねた結果、有機溶剤の蒸気を構成するミストのサイズを極めて小さくすれば、有機溶剤の使用量を増やすことなく、有機溶剤ミストの粒数を増大させることができ、しかも、個々のミストの表面積は小さくなるものの、一方でミストの数が多くなった分だけ個々のミストの総和で表される全体の表面積が増大させることができ、そして、この全ミストの表面積が増大した有機溶剤の蒸気を基板表面に噴射すれば、基板に付着している水滴に満遍なく付着させることができるので、この水滴を効率よく有機溶剤に置換できることを見出し、本発明を実現するに至ったものである。

すなわち、本発明の第1の目的は、極小サイズの有機溶剤ミストを含む乾燥ガスを用いることにより、高品質の表面処理を実現し処理時間をも短縮した基板処理方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、乾燥ガス中の極小サイズの有機溶剤ミストの濃度を調節することにより、更に高品質の表面処理を実現し、処理時間をも短縮した基板処理方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、極小サイズの有機溶剤ミストを含む乾燥ガスを簡単に生成できるようにして、高品質の表面処理を実現し処理時間をも短縮した基板処理装置を提供することにある。

更に、本発明の第4の目的は、乾燥ガス中の極小サイズの有機溶剤ミストの濃度を調節することにより、更に高品質の表面処理を実現し、処理時間をも短縮した基板処理装置を提供することにある。

- 5 前記課題を解決するために、本願の請求の範囲1に係る基板処理方法の発明は、有機溶剤の蒸気と不活性ガスの混合ガスからなる乾燥ガスを基板に噴射して基板表面の乾燥を行う基板処理方法において、該有機溶剤の蒸気はサブミクロンサイズのミストを含んでいることを特徴とする。

- この請求の範囲1に記載の基板処理方法によれば、有機溶剤の蒸気に含まれる  
10 ミストは、サブミクロンサイズに極小化されているので、有機溶剤の使用量を増やすことなく、有機溶剤ミストの粒数を増大させることができ、そのため個々のミストの表面積は小さくなるものの、一方で粒数が多くなった分だけ個々のミストの表面積の総和である全体の表面積が増大される。このため、サブミクロンサイズのミストを大量に基板表面に噴射できるようになるので、基板に付着してい  
15 る洗浄液がこの大量のサブミクロンサイズの有機溶剤ミストによって効率よく置換される。その結果、多数の大径基板が処理槽内に挿入されていても、サブミクロンサイズのミストは急速に基板間に浸入できるので、乾燥処理効率が向上すると共に処理時間も短縮でき、基板表面のウォータマークの発生が極めて少なく、或いは殆ど零にできる。更に、パーティクルの付着もなくなり、しかも、乾燥処  
20 理のスピードが速くなるのでパーティクルの再付着をも防止できるようになる。

- また、本願の請求の範囲2に係る発明は、前記請求の範囲1に記載の基板処理方法において、前記乾燥ガスは、蒸気発生部において有機溶剤中に不活性ガスをバブリングすることにより生成した有機溶剤蒸気と不活性ガスからなる混合ガス  
25 であり、

前記蒸気発生部内の温度を $T_1$ 、

前記蒸気発生部から噴射ノズルまでの前記有機溶剤と不活性ガスからなる混合ガスの温度を $T_2$ 、

噴射ノズルから噴出する乾燥ガスの温度を  $T_3$ 、  
としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする。

$$T_1 \leq T_2 \leq T_3$$

- 5      この請求の範囲 2 に記載の基板処理方法によれば、不活性ガスを有機溶剤中にバブリングすることにより、有機溶剤ミストと飽和濃度未満の有機溶剤気体とからなる有機溶剤蒸気を含む不活性ガスとの混合ガスが得られ、その混合ガスは噴射ノズルから放出されるまでに同じ温度か或いは徐々に高くなるように温度制御されているので、移動中に有機溶剤ミストの表面から徐々に有機溶剤が気化して
- 10      ミストの粒径が小さくなり、容易にサブミクロンサイズの有機溶剤ミストを含む乾燥ガスが得られる。

- また、本願の請求の範囲 3 に係る発明は、前記請求の範囲 1 に記載の基板処理方法において、前記乾燥ガスは、蒸気発生部において有機溶剤中に不活性ガスを
- 15      バブリングすることにより生成した有機溶剤蒸気と不活性ガスからなる混合ガスを、更に前記不活性ガスと同種の希釈ガスで希釈したガスであり、

前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記蒸気発生部から希釈ガスで希釈するまでの前記混合ガスの温度を  $T_2'$ 、

前記希釈ガスの温度を  $T_4$ 、

- 20      前記希釈ガスで希釈した後、噴射ノズルまでの前記有機溶剤と不活性ガスからなる混合ガスの温度を  $T_2''$ 、

噴射ノズルから噴出する乾燥ガスの温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする。

- 25       $T_1 \leq T_2' \leq T_4 \leq T_2'' \leq T_3$

この請求の範囲 3 に記載の基板処理方法によれば、蒸気発生部において生成された有機溶剤ミストと飽和濃度未満の有機溶剤気体とからなる有機溶剤の蒸気と不活性ガスとの混合ガスに、更にバブリングに使用した不活性ガスと同種の不活



性ガスが追加されて希釈されているので、有機溶剤ミストが凝縮する機会が減ると共に、混合ガス中の有機溶剤蒸気濃度は更に低下し、加えて、IPAミストをウェーハとウェーハの間に多く運ぶ（キャリアーする）ことができるようになる。従って、その混合ガスは噴射ノズルから放出されるまでに同じ温度か或いは徐々に高くなるように温度制御されているので、有機溶剤ミストの表面から有機溶剤の一部が気化してマイクロミストとなる速度及び効率が向上し、低濃度ではあるが多数のサブミクロンサイズの有機溶剤ミストを含む多量の乾燥ガスが得られ、多量のサブミクロンサイズの有機溶剤ミストを連続して基板表面に噴射することができるようになる。その結果、多数の大口径基板が処理槽内に挿入されていても、サブミクロンサイズのミストは急速に基板間に浸入できるので、基板に付着している洗浄液がこの多量に連続して供給されるサブミクロンサイズの有機溶剤の蒸気によって急速に置換され、その結果、乾燥処理効率が向上すると共に処理時間も短縮でき、乾燥処理が極めてスピードアップする。したがって、特に有機溶剤の使用量を増やすことなく、乾燥処理効率が向上すると共に処理時間も短縮でき、基板表面のウォータマークの発生が極めて少なく、或いは殆ど零にできるようになり、また、パーティクルの付着もなくなり、しかも、乾燥処理のスピードが速くなるのでパーティクルの再付着をも防止できるようになる。

また、本願の請求の範囲4に係る発明は、前記請求の範囲1～3のいずれかに記載の基板処理方法において、前記有機溶剤は、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチル・グリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1種であり、前記不活性ガスは窒素、アルゴン、ヘリウムから成る群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

この請求の範囲4に記載の基板処理方法によれば、有機溶剤と不活性ガスとの選択幅が広くなり、任意の組み合わせにより種々の基板処理に適応できるようになる。

更に、本願の請求の範囲 5 に係る基板処理装置の発明は、

有機溶剤に不活性ガスをバブリングすることにより有機溶剤の蒸気と不活性ガスとの混合ガスを発生する蒸気発生部と、

5 処理すべき複数枚の基板を互いに等ピッチで平行かつ垂直な姿勢で支持する支持手段と、

前記支持手段によって支持された基板の集合体を収容する洗浄処理槽と、

前記洗浄処理槽の上部開口を覆う蓋体と、

前記蓋体に設けられた噴射ノズルと、

前記蒸気発生部と前記噴射ノズルとを連通する第 1 の配管と、

10 を備えた基板処理装置において、前記第 1 の配管及び噴射ノズルにそれぞれヒータを付設し、前記各ヒータの制御により前記噴射ノズルから噴射される乾燥ガス中にサブミクロンサイズの有機溶剤ミストが含まれるようにしたことを特徴とする。

この請求の範囲 5 に記載の基板処理装置によれば、各所に付設したヒータを制御することにより、容易にサブミクロンサイズの有機溶剤を含む乾燥ガスを生成  
15 することができ、容易に前記請求の範囲 1 に記載の基板処理方法を実施することができる基板処理装置が得られる。

また、本願の請求の範囲 6 に係る発明は、前記請求の範囲 5 に記載の基板処理  
20 装置において、

前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記第 1 の配管内温度を  $T_2$ 、

前記噴射ノズル内の温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴と  
25 する。

$$T_1 \leq T_2 \leq T_3$$

また、本願の請求の範囲 7 に係る発明は、前記請求の範囲 5 に記載の基板処理

装置において、

更に、前記第 1 の配管の途中に接続され、前記不活性ガスと同種の希釈ガスを供給する第 2 の配管を有し、

前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

- 5 前記第 1 の配管内の前記蒸気発生部から前記第 2 の配管との接続点までの温度を  $T_2'$ 、

前記第 2 の配管内の温度を  $T_4$ 、

前記第 1 の配管内の前記第 2 の配管との接続点から前記ノズルまでの温度を  $T_2''$ 、

- 10 前記噴射ノズル内の温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする。

$$T_1 \leq T_2' \leq T_4 \leq T_2'' \leq T_3$$

これら請求の範囲 6 又は 7 に記載の基板処理装置の発明によれば、容易に前記

- 15 請求の範囲 2 又は 3 に記載の基板処理方法を実施することができる基板処理装置が得られる。

また、本願の請求の範囲 8 に係る発明は、前記請求の範囲 7 に記載の基板処理装置において、前記第 1 の配管と第 2 の配管との接続点の下流で、前記噴射ノズルの上流にスタティックミキサを設けたことを特徴とする。

- 20 この請求の範囲 8 に記載の基板処理装置によれば、前記請求の範囲 7 に記載の基板処理装置において、前記第 1 の配管と第 2 の配管との接続点の下流で、前記噴射ノズルの上流にスタティックミキサを設けたので、不活性ガス、有機溶剤ミスト、有機溶剤気体とが十分に混合されて均質な混合ガスが得られるので、マイクロミストの生成効率が向上する。

また、本願の請求の範囲 9 に係る発明は、前記請求の範囲 5 ～ 8 のいずれかに記載の基板処理装置において、前記有機溶剤は、イソプロピルアルコール、ジア

セトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチル・グリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1種であり、前記不活性ガスは窒素、アルゴン、ヘリウムから成る群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

- 5      この請求の範囲9に記載の基板処理装置によれば、有機溶剤と不活性ガスとの選択幅が広くなり、任意の組み合わせにより種々の基板処理に適應できるようになる。

#### 図面の簡単な説明

- 10      図1は、本発明の一実施形態の基板処理装置を示す断面図である。  
図2は、本発明の一実施形態の処理槽を示す側面図である。  
図3は、図2の処理槽を他方側からみた側面図である。  
図4は、本発明の一実施形態の処理槽における蓋体の上部から透視した平面図である。
- 15      図5は、図4に示す蓋体の側面図である。  
図6は、一連の処理のタイムチャートを示す図である。  
図7は洗浄・乾燥工程を示し、図7(a)は洗浄工程、図7(b)は乾燥工程1、図7(c)は乾燥工程2、図7(d)は乾燥工程3を説明する断面図である。  
図8は、乾燥工程におけるIPA蒸気と基板との関係を模式的に示した断面図
- 20      である。  
図9は、図8と同様に、希釈用窒素ガスを用いた場合の乾燥工程におけるIPA蒸気と基板との関係を模式的に示した断面図である。  
図10は、従来技術の基板処理装置を示す断面図である。  
図11は、図10の基板処理装置の乾燥工程におけるIPA蒸気と基板との関係
- 25      を模式的に示した断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態を図面を参照しながら説明する。但し、以下

に説明する実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための基板処理方法及び基板処理装置を例示するものであって、本発明をこれらに限定することを意図するものではなく、特許請求の範囲に含まれるその他の実施形態のものも等しく適用し得るものである。

5

図1を参照して、この基板処理装置10は、基板の一例として半導体ウェーハを処理するための装置である。ここで言う処理とは、ウェーハWを薬液によってエッチングする工程、ウェーハWの表面をフッ酸処理する工程、或いはウェーハWを水洗いするリンス処理工程、水洗い後のウェーハWを有機溶剤で乾燥する乾燥処理工程などを含む。これら一連の処理は1つの処理槽15内で連続して行われる。

処理槽15は、図2～5に示すように、その付属装置と共に収容できる容積を有する収容室11に設置されている。付属装置は、収容室内の空調を行う空調装置、処理槽へ各種の処理液を供給する供給源、ウェーハ搬送機構等であり、図ではこれらは省略されている。処理槽15は、上面が開口した有底箱形の内槽20と、この内槽20の上部外周を包囲する外槽25と、この内槽20の開口を覆う蓋体30とを備え、内外槽20、25はシンク29内に収容される。内外槽20、25は、フッ酸やIPA等の有機溶剤によって腐食されにくい材料、例えばポリフッ化ビニリデンなどで形成される。

内槽20は、大量の大口径ウェーハW、例えば直径300mmのものを50枚程度、基板保持具62（図3参照）で保持して、処理液に浸漬して処理できる深さを有し、その底部に処理液排出部21及び処理液供給部22が設けられている。基板保持具62には、例えばカセットガイドにより、複数枚のウェーハWが互いに平行に等ピッチで且つ垂直に起立した状態で保持される。この基板保持具62は、昇降機構60に連結され、この昇降機構60には昇降手段61が設けられ、この昇降手段61により基板保持具62が上下垂直方向へ移動され、内槽20へ

の出し入れが行われる。図2の「Dry Position」は、乾燥工程の位置を表わし、「Rinse Position」は洗浄工程の位置を表わしている。昇降手段61には、例えばエアシリンダ機構が使用される。

- 5 基板保持具62からのウェーハ集合体の取り出しは、図3に示したように、移動機構50により行われる。この移動機構50は、ロボット機構（図示省略）に連結された複数本の把持爪50<sub>1</sub>、50<sub>2</sub>を備え、これらの把持爪50<sub>1</sub>、50<sub>2</sub>によって、ウェーハ集合体が把持され、所定の場所へ移動される。また、処理液排出部21は、図2に示すように、小径の排出口21<sub>1</sub>と大径の排出口21<sub>2</sub>とから
- 10 なり、大径の排出口21<sub>2</sub>は、処理槽内の処理液を素早く排出するドレイン機構として機能する。小径の排出口21<sub>1</sub>は、内槽20の底部及び管内に貯留された処理液を排出させるものである。外槽25は、内槽20の上部から溢れ出る処理液を受け入れるためのオーバーフロー槽として機能する。この外槽25の低い位置に排出口25<sub>1</sub>が設けられる。

15

- 蓋体30は、図5に示すように、下部が開口し上部が閉鎖され内部に多数枚のウェーハWを集めたウェーハ集合体W'を収納できる大きさを有する箱状容器31からなり、この箱状容器31は、フッ酸やIPA等の有機溶剤によって腐食されにくい材料で形成される。この蓋体30は、移動手段55（図3参照）により
- 20 水平方向へ移動できるようになっている。この移動手段55は、図2の矢印で示すように、蓋体30を内槽20の上部に水平方向へ移動させることにより、内槽20の開口を塞いだり、開いたりする。すなわち、内槽20の上に位置する蓋体30を垂直方向へ所定距離持ち上げ、水平方向へ移動し、そののち、垂直方向の下方へ降ろして、待機状態に保持される。この蓋体30の移動は、内槽20内へ
- 25 のウェーハ集合体W'の搬入及び処理済のウェーハ集合体を内槽20から取り出す際に行われる。

また、箱状容器31は、図5に示すように、その上部にほぼアーチ状の天井面

3 2 が形成され、この天井面 3 2 に不活性ガスを噴射する複数個の噴射ノズル 3 3<sub>1</sub> ~ 3 3<sub>7</sub> がほぼ等間隔に四方に整列して配設される。複数個のノズル 3 3 は、図 4 に示すように、ウェーハ集合体 W' の上方にあって、行方向にほぼ等間隔で配列された複数個の噴射ノズル 3 3<sub>1</sub> ~ 3 3<sub>7</sub> が列方向にもほぼ等間隔に複数列が配設される。図 4 では行方向に 7 個配列したものが 6 列、計 4 2 個の噴射ノズル 3 3<sub>1</sub> ~ 3 3<sub>76</sub> がウェーハ集合体 W' の上部外周縁に配設されている。行方向における 7 個の噴射ノズル 3 3<sub>1</sub> ~ 3 3<sub>7</sub> は、ウェーハ集合体 W' との関係は、図 5 に示すように、各噴射ノズル 3 3<sub>1</sub> ~ 3 3<sub>7</sub> とウェーハ集合体 W' の外周縁との距離はほぼ等しくなるように天井面 3 2 に配設される。天井面 3 2 をアーチ状に形成することにより、ウェーハ W は、概ね円板状をなしているもので、上記の距離を等しくすることが容易になる。この天井面の形状は、ウェーハ W の形状に合わせて変更され、上記の距離をほぼ等しくすることが好ましい。

噴射ノズル 3 3 は、図 5 に示すように、ガス供給管 3 4<sub>2</sub> が接続され、この供給管 3 4<sub>2</sub> は分岐され、これらの分岐管 3 4<sub>21</sub>、3 4<sub>22</sub> にそれぞれ噴射ノズル 3 3 の個数が同じか、或いはほぼ等しくなる数が結合される。これにより、各噴射ノズルにほぼ均等にガスを分配することができる。これらの噴射ノズル 3 3 は、それぞれ噴射ガスが所定角度で拡散されるものを使用し、各噴射ノズル 3 3 からウェーハ集合体 W' の外周縁へガスが噴射された際に、隣接する噴射ノズル、例えば噴射ノズル 3 3<sub>2</sub> と噴射ノズル 3 3<sub>3</sub> と間の噴射ガスがウェーハ集合体 W' の外周縁 b で重なるように設定することが好ましい。複数個の噴射ノズル 3 3 を上記のようにして天井面 3 2 に整列して配列することにより、ウェーハ集合体 W' にほぼ均一にガスを供給できる。

噴射ノズル 3 3 は、全体形状が円錐状をなし先細の先端に開孔が形成され、この開孔から乾燥ガスが噴射される。また、各噴射ノズル 3 3 には、ヒータ（図示省略）が付設されている。噴射ノズル自体は、既に公知であるので、詳細な説明を省略する。更に、ガス供給管 3 4<sub>2</sub> 及びこの管から分岐された各分岐管 3 4<sub>21</sub>、

3 4<sub>22</sub>には、管体の外周壁面にヒータ（図示省略）が付設されている。このヒータには、例えばベルトヒータを使用する。これらのヒータは、CPU 1 2に接続され、このCPUによって制御される。

- 5 内外槽 2 0、2 5と蓋体 3 0との間には、図 2、3、5に示すように、中間連結部材 2 6及び多孔板挿入機構 2 7が配設される。中間連結部材 2 6は、蓋体 3 0の下部開口と同じ大きさの開口を有す筒状体で形成される。この筒状体は、フッ酸やIPA等の有機溶剤によって腐食されにくい材料で形成される。この中間連結部材 2 6は、多孔板挿入機構 2 7の上方に設けられ、下方の開口 2 6<sub>2</sub>は多孔
- 10 板を収納した枠体 2 7<sub>1</sub>の上面にほぼ当接されるように位置決めされ、上方の開口 2 6<sub>1</sub>は箱状容器 3 1の下部開口 3 1<sub>1</sub>と嵌合される。なお、蓋体 3 0を直接枠体 2 7<sub>1</sub>に嵌合させるようにして中間連結部材 2 6を省いてもよい。

- 多孔板 2 8は、所定の処理が終了したウェーハ集合体W'を乾燥する工程において、内外槽 2 0、2 5と中間連結部材 2 6との間に挿入される平板状のプレート
- 15 からなり、板状面には複数の小孔が穿設されたものである。この多孔板は、フッ酸やIPA等の有機溶剤によって腐食されにくい材料で形成される。この多孔板 2 8は、枠体 2 7<sub>1</sub>内に収納され、移動機構（図示省略）に連結され、図 2に示すように、水平方向にスライド移動される。多孔板 2 8を収納する枠体 2 7<sub>1</sub>は、
- 20 所定の縦幅（垂直方向）を有しており、多孔板 2 8が枠体 2 7<sub>1</sub>に収納された際に、枠体 2 7<sub>1</sub>と多孔板 2 8との間に隙間 2 7<sub>2</sub>が形成されるようになっている。

- この隙間 2 7<sub>2</sub>は、例えば 2 mm程度の隙間で、乾燥工程において、乾燥ガスの一部がシンク 2 9内へ放出されるようになっている。したがって、内槽 2 0と蓋
- 25 体 3 0との間に隙間 2 7<sub>2</sub>（図 7ではこの隙間をxで表わしている）が形成されるので、この隙間xにより内槽 2 0と蓋体 3 0との間が密閉されることなく半密閉、すなわち、乾燥処理部及び洗浄処理部とシンク 2 9との間が半密閉状態となる。また、多孔板 2 8は、内外槽 2 0、2 5と中間連結部材 2 6との間に挿入され、



内槽 20 と蓋体 30 とを区分、すなわち洗浄処理部と乾燥処理部とを仕切るシャッタとして機能する。

次に、図 1 を参照して前記処理槽 15 と付属装置との配管接続を説明する。内槽 20 の底部に設けられた処理液供給部 22 には、処理液導入管 22<sub>1</sub> が接続され、この導入管 22<sub>1</sub> は流量制御弁及びポンプを介して純水供給源 38 に接続されている。この処理液導入管 22<sub>1</sub> は、処理液供給系配管の機能をなし、この配管と流量制御弁及びポンプとで洗浄液供給手段が構成される。また、この処理液導入管 22<sub>1</sub> には、同様に流量制御弁を介して薬液供給源 39 にも接続されている。薬液供給源 39 は、所望の薬液を所定濃度及び所定温度に調製するための薬液調合手段（図示省略）を備えている。薬液は、処理の目的（例えば洗浄、エッチング、酸化等の処理）に応じて、例えばフッ酸、塩酸、過酸化水素水、硫酸、オゾン水、アンモニア水、界面活性剤、アミン系有機溶剤、フッ素系有機溶剤、電解イオン水などから選択され、必要に応じてこれら複数の薬液を混合したものが使用される。

また、内槽 20 の底部に設けられた処理液排出部 21 は、図 2 に示すように、小径の排出口 21<sub>1</sub> と大径の排出口 21<sub>2</sub> とからなり、それぞれ内槽排液管 23<sub>1</sub>、23<sub>2</sub> に接続され、これらの排液管 23<sub>1</sub> は開閉弁、ポンプ、流量制御弁を介して排液処理設備 40 に接続されている。更に、排液管 23<sub>2</sub> も同様に開閉弁、ポンプ、流量制御弁を介して排気処理設備 41 に接続される。また、シンク 29 も排気処理設備 41<sub>1</sub> に接続されている。外槽 25 の低い位置には、ドレイン管 25<sub>1</sub> が接続され、このドレイン管 25<sub>1</sub> は排液管 23<sub>1</sub> に接続されている。

処理槽 15 の近傍には、蒸気供給機構 37 が設けられる。この蒸気供給機構 37 は、ウェーハ W の表面に付着残留している付着水と混合し易く、表面張力が極めて小さい、例えばイソプロピルアルコール（IPA）溶剤等からなる有機溶剤を貯溜すると共に、この有機溶剤を加熱すると共に不活性ガスをバブリングして

気化及びミストを発生させる蒸気発生槽 37<sub>1</sub>を備えている。この蒸気発生槽 37<sub>1</sub>は、加熱槽 37<sub>2</sub>内の温水に浸漬され、有機溶剤が所定温度に加熱される。この蒸気発生槽 37<sub>1</sub>と有機溶剤供給源 36とは、配管 36<sub>1</sub>で接続され、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>へIPAが供給される。上記有機溶剤には、IPAの他、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチル・グリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン等の有機化合物からなる群から適宜選択して使用する。

また、第2の不活性ガス供給源 35は、配管 35<sub>1</sub>及び35<sub>12</sub>を介して、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>に接続され、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>の底部へ窒素ガスN<sub>2</sub>が供給され、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>内に貯留されているIPA内に気泡を発生（バブリング）させ、IPA気体及びミストからなるIPA蒸気を生成する。また、この蒸気発生槽 37<sub>1</sub>から導出された配管 37<sub>12</sub>は、スタティックミキサMを介してガス供給管 34<sub>2</sub>に連結され、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>から噴射ノズル 33へキャリアガスN<sub>2</sub>及びIPA蒸気の混合ガスが供給される。配管 35<sub>12</sub>、37<sub>12</sub>、34<sub>2</sub>の管体の外周壁面にはベルトヒータ（図示省略）が付設され、これらのヒータはCPU 12によって温度制御されている。なお、スタティックミキサMはキャリアガスN<sub>2</sub>及びIPA蒸気からなる混合ガスの混合度合いを促進して均質化させるために設けられている。

第1の不活性ガス供給源 34からは、配管 34<sub>1</sub>を経て配管 37<sub>12</sub>に不活性ガスとして窒素ガスN<sub>2</sub>が供給される。この配管 34<sub>1</sub>もベルトヒータにより所定の温度に制御されている。この窒素ガスN<sub>2</sub>は、蒸気発生槽 37<sub>1</sub>からの不活性ガスと有機溶剤蒸気との混合ガスの希釈だけでなく、処理槽 15内のページや仕上げ乾燥にも使用される。なお、不活性ガスとしては、窒素ガスN<sub>2</sub>の他に、アルゴン、ヘリウムを適宜選択して使用できる。

次に、この基板処理装置を用いた一連の処理を図6、図7を参照して説明する。

図1、6を参照して、先ず、処理槽 15の蓋体 30を開き、ウェーハ集合体W'

を内槽 20 内に収容する。このとき内槽 20 内には、所望の薬液、例えばフッ酸 (HF) が薬液供給源 39 から処理液導入管 22<sub>1</sub> と処理液供給部 22 を通って内槽 20 に供給され貯溜されている。したがって、ウェーハ集合体 W' は、この処理液に浸漬されることにより、薬液に応じた処理 (例えばエッチングやフッ酸処理、洗浄等) が行われる。

この薬液処理が終了後、図 7 (a) に示すように、純水供給源 38 から処理液導入管 22<sub>1</sub> と処理液供給部 22 を通して純水 DIW が内槽 20 へ供給される。この純水供給は、内槽 20 の上部から溢れさせながら行われる。内槽 20 から溢れた純水 DIW は、外槽 25 へ流れ込み、ドレイン管 25<sub>1</sub> から排水管を通して排出される。この純水の供給を比較的長い時間かけて行い、内槽 20 内に残留していた前記薬液 HF を押し出す。

この洗浄工程が終了したのち、図 7 (b) に示す乾燥工程 1 では、純水 DIW の連続供給を停止し、少量の純水を供給 (DIW の節水) しながら、ウェーハ集合体 W' を内槽 20 からゆっくり (Slow up Speed) 引上げる。このウェーハ集合体 W' の引上げと同時に、少量の IPA 蒸気を処理槽 15 内へ供給することもできる。

次いで、図 7 (c) に示す乾燥工程 2 では、処理槽 15 底部の排出口 21<sub>2</sub> のドレイン機構弁を作動させて処理液を素早く排出し、多孔板 28 を枠体 27<sub>1</sub> 内に水平移動させて内外槽 20、25 と中間連結部材 26 との間に挿入する。更に、内槽 20 内に温められた窒素ガス N<sub>2</sub> と IPA 蒸気との混合ガスからなる乾燥ガスを供給する。これらの動作は、チャートに示すように同時に行われる。この乾燥ガスは、配管 34<sub>2</sub> 及びノズル 33 内で加熱されている。この工程において、処理槽 15 内の有機溶剤の蒸気は、各ウェーハ W の表面に触れて、ウェーハ W の表面に IPA のミストが凝縮して IPA の膜が形成される。ウェーハ W の表面に有機溶剤の膜が形成されると、それまでウェーハ W に付着していた純水が IPA と置

換されるので、表面張力が小さくなってウェーハWの表面から流れ落ちると共に、基板表面に付着しているIPAが蒸発する。図7（d）の乾燥工程3では、置換されたIPAを乾燥させるために窒素ガスN<sub>2</sub>が供給されて、乾燥工程3が終了したら処理槽15からウェーハ集合体W'が取り出される。

5

上記の工程において、蓋体30（乾燥処理部）内の圧力はシンク内の圧力及びその排気元の圧力より高く、且つ、内槽20（洗浄処理部）の圧力及びその排気元の圧力より高くされる。このため、乾燥処理部内における乾燥ガスの流れは、層流となり、スムーズに排気管から槽外へ排気され、この過程において、乾燥ガスは、個々のウェーハに均一に供給され、基板の表面にウォーターマークが形成されることがなく、また、パーティクルの除去及び付着をも防止できる。しかも、乾燥ガスが処理槽内で還流することがないので、パーティクルの再付着も阻止できる。

10

15      また、このとき、図1の各所の温度T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>'、T<sub>4</sub>、T<sub>2</sub>"及びT<sub>3</sub>の温度の関係は、CPU12によって各所のヒータを制御することにより以下の関係を満たすように設定される。

$$T_1 \leq T_2' \leq T_4 \leq T_2'' \leq T_3 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

20

蒸気発生槽37<sub>1</sub>内の温度：T<sub>1</sub>、  
配管37<sub>12</sub>内の温度       ：T<sub>2</sub>'、  
配管34<sub>1</sub>内の温度        ：T<sub>4</sub>、  
配管34<sub>2</sub>内の温度        ：T<sub>2</sub>"、  
噴射ノズル内の温度     ：T<sub>3</sub>、

25

このように、各所の温度T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>'、T<sub>4</sub>、T<sub>2</sub>"及びT<sub>3</sub>を上記（1）式を満たすように設定することにより、噴射ノズル33から噴射されるIPAミストのサイズは、極めて小さい粒径のミストとなる。具体的には、チンダル現象では観察されない程度の極微粒のミスト、すなわちサブミクロンサイズのミストとなる。

すなわち、数ミクロンサイズのみストであればチンダル現象により確認できるが、サブミクロンサイズになるとチンダル現象によっても確認できなくなり、特殊な測定装置が必要となる。本実施形態では、上記IPAミストのサイズはチンダル現象によって確認できないため、サブミクロンサイズになっている。しかし、このサブミクロンサイズのみストは、完全に気体化しているわけではなく、液体状態で存在しているものである。なお、 $T_3$ は、IPAのみストが完全に気化してしまわないようにIPAの沸点（82.4℃）以下に制御される。

10 有機溶剤の蒸気を構成するのみストのサイズをサブミクロンサイズにすることにより、有機溶剤の使用量を増やすことなく、有機溶剤のみストの粒数を増大させ、個々ののみストの表面積は小さくなるものの粒数が多くなった分だけ全体の表面積が増大することとなる。その結果、有機溶剤の蒸気の比表面積を増大させて基板に噴射することができるので洗浄液との置換効率がよくなる。

15 また、上記（1）式の温度設定において、各温度は同じか徐々に高くなっていることが好ましい。すなわち、蒸気発生槽37<sub>1</sub>では、IPA中に不活性ガスをバブリングすることによりIPAのみストと飽和濃度未満のIPA気体とからなるIPA蒸気を含む不活性ガスとの混合ガスが得られるが、この混合ガスは噴射ノズルから放出されるまでに同じ温度か或いは徐々に高くなるように維持されるので、  
20 配管及び噴射ノズル内で有機溶剤の蒸気が凝縮することがなくなるために混合ガス中の有機溶剤のみストの径も大きくはならず、加えて、配管及びノズル内を移動中にIPAのみストの表面から徐々にIPAが気化してのみストの粒径が小さくなるので、容易にサブミクロンサイズのIPAのみストを含む乾燥ガスが得られるようになる。

25

更に、蒸気発生部37<sub>1</sub>で生成したIPAのみストと飽和濃度未満のIPA気体とからなるIPA蒸気を含む不活性ガスからなる混合ガスは、別途配管34<sub>1</sub>から供給される不活性ガスで希釈されているので、前記混合ガス中のIPA気体濃度が

低下するので、IPAミストからのIPAの気化がより促進されると共に、多量の不活性ガスと共に多くのサブミクロンサイズのIPAミストを含む乾燥ガスを処理槽15に供給することができるようになる。この場合、新たに供給された窒素ガスN<sub>2</sub>がIPA蒸気等に効率よく混合されるように、配管34<sub>2</sub>の途中にミキサMを設けて攪拌することが好ましい。このミキサは、スタティックミキサが好ましい。

このように乾燥ガス中に多くのサブミクロンサイズのIPAミストが含有されていると、多数の大口径基板が処理槽15内に挿入されていても、サブミクロンサイズのミストは急速に基板間に浸入できるので、基板に付着している洗浄液がこの多量に連続して供給されるサブミクロンサイズの有機溶剤の蒸気によって急速に置換され、その結果、乾燥処理効率が向上すると共に処理時間も短縮でき、乾燥処理が極めてスピードアップする。したがって、特に有機溶剤の使用量を増やすことなく、乾燥処理効率が向上すると共に処理時間も短縮でき、基板表面のウォータマークの発生が極めて少なく、或いは殆ど零にできるようになり、また、パーティクルの付着もなくなり、しかも、乾燥処理のスピードが速くなるのでパーティクルの再付着をも防止できるようになる。

なお、上述の態様では、配管34<sub>1</sub>から希釈用不活性ガスを供給するようになされたものを示したが、この希釈用不活性ガスはサブミクロンサイズのIPAミストを得るためには必ずしも必要なものではない。この場合は、蒸気発生槽37<sub>1</sub>とノズル33を結ぶ配管37<sub>12</sub>、34<sub>2</sub>、34<sub>21</sub>及び34<sub>22</sub>の温度を、全て異なるようにして前記(1)式を満たすように温度制御してもよく、或いは全て同一の温度T<sub>2</sub>に維持して、

$$T_1 \leq T_2 \leq T_3$$

となるように温度制御しても良い。

更に、配管及び噴射ノズル内の温度T<sub>3</sub>は蒸気発生部に供給される有機溶剤の温

度 $T_1$ 及び不活性ガスの温度 $T_2$ と同じか、あるいは高く設定する。それにより、配管及び噴射ノズル内で有機溶剤の蒸気が凝縮することがなくなるので乾燥ガス中の有機溶剤ミストの径も大きくはならず、加えて、ノズルから噴出する前に有機溶剤ミストの表面から更に有機溶剤の一部が気化するため、乾燥ガス中の有機溶剤ミストの大きさを容易にサブミクロンサイズとなすことができる。また、有機溶剤蒸気が配管及び噴射ノズル内で凝縮しないので、ノズルからIPAの滴が落ちる心配もない。

なお、本実施態様においては、有機溶剤ミスト同士の衝突及び有機溶剤ミストの機器の壁への衝突を防止して、有機溶剤ミスト径の増大及びミストの凝縮を防止するために、装置の構成部材を以下のように構成することが好ましい。すなわち、蒸気発生部のバブリングタンクは頂部が円錐状あるいは円弧状となるようにする。また、乾燥ガス供給配管は、段差が少なく口径が大きく変わらないようにする。更に、蒸気発生部のバブリングノズルは、噴出径が小さく噴射速度が高いものを使用する。

更に、このサブミクロンサイズのIPAミストを含む乾燥ガスを使用して、基板に付着した洗浄液がこのミストによって置換される状況を説明する。図8、9は乾燥処理時におけるIPA蒸気と基板との関係を模式的に示した断面図であり、図8は乾燥ガスがサブミクロンサイズのIPAミストを含んでいるが不活性ガスで希釈されていない場合を示し、図9は乾燥ガスがサブミクロンサイズのIPAミストを含むと共に不活性ガスで希釈されている場合を示す。なお、図8(a)、(b)及び図9(a)、(b)は図6の「乾燥2」の工程に該当し、図8(c)及び図9(c)は図6の「乾燥3」の工程に該当する。図8(a)に示すように、サブミクロンサイズのIPAミスト(液体)と窒素ガス $N_2$ (気体)との混合ガスからなる乾燥ガスを処理槽15内に送り、ウェーハW間に供給すると、この乾燥ガスの供給により、図8(b)に示すように、ウェーハWに付着しているDIWがIPAによって置換されるが、IPAミストが微粒化されて多く供給されてい

るので1個のDIWに対して複数個のIPA粒がDIWに付着するため、DIWが効率よく置換される。次いで、図8(c)に示すように、N<sub>2</sub>ガスのみを処理槽15内に送ることでIPAを蒸発させる。この場合、「乾燥2」の工程(図8(a)および(b))において、窒素ガスN<sub>2</sub>の供給量が少ないために、IPAミストのキャリア効果が十分ではなく、サブミクロンサイズのみストを使用したことにより一応良好な乾燥効果が得られるものの、大口径ウェーハの乾燥に使用した場合にはわずかに残留DIWのウォーターマークが残る場合がある。

また、乾燥ガスがサブミクロンサイズのIPAミストを含むと共に更に不活性ガスで希釈されている場合は、乾燥ガス中のIPA蒸気の濃度は薄くなるが、IPAミストのキャリア効果が充分となるので、図9に示すように、大量のキャリアガスによってサブミクロンサイズのIPAミストをウェーハWの奥の方まで連続して均一に供給することができるようになる。この大量のキャリアガスを含んだ乾燥ガスにより、サブミクロンサイズのIPAミストが素早くDIWに付着するので、DIWが効率よく置換される。その結果、大口径ウェーハの乾燥に使用した場合でも乾燥処理効率が上がると共に、処理スピードが向上するので処理時間を短縮でき、図9(c)に示すように、基板Wの表面から実質的にDIWを零、すなわちウォーターマークの発生を完全になくすることができるようになる。なお、この図9に示したものは、図8の場合と新たな窒素ガスが混入された以外は同じであるので、その詳細な説明は省略する。



## 請 求 の 範 囲

5

1. 有機溶剤の蒸気と不活性ガスの混合ガスからなる乾燥ガスを基板に噴射して基板表面の乾燥を行う基板処理方法において、該有機溶剤の蒸気はサブミクロンサイズのみストを含んでいることを特徴とする基板処理方法。

10 2. 前記乾燥ガスは、蒸気発生部において有機溶剤中に不活性ガスをバブリングすることにより生成した有機溶剤蒸気と不活性ガスからなる混合ガスであり、  
前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記蒸気発生部から噴射ノズルまでの前記有機溶剤と不活性ガスからなる混合ガスの温度を  $T_2$ 、

15 噴射ノズルから噴出する乾燥ガスの温度を  $T_3$ 、  
としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする請求の範囲 1 に記載の基板処理方法。

$$T_1 \leq T_2 \leq T_3$$

20 3. 前記乾燥ガスは、蒸気発生部において有機溶剤中に不活性ガスをバブリングすることにより生成した有機溶剤蒸気と不活性ガスからなる混合ガスを、更に前記不活性ガスと同種の希釈ガスで希釈したガスであり、

前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記蒸気発生部から希釈ガスで希釈するまでの前記混合ガスの温度を  $T_2'$ 、

25 前記希釈ガスの温度を  $T_4$ 、

前記希釈ガスで希釈した後、噴射ノズルまでの前記有機溶剤と不活性ガスからなる混合ガスの温度を  $T_2''$ 、

噴射ノズルから噴出する乾燥ガスの温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする請求の範囲 1 に記載の基板処理方法。

$$T_1 \leq T_2' \leq T_4 \leq T_2'' \leq T_3$$

- 5    4.    前記有機溶剤は、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチル・グリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1種であり、前記不活性ガスは窒素、アルゴン、ヘリウムから成る群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲 1～3 のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- 10

5.    有機溶剤に不活性ガスをバブリングすることにより有機溶剤の蒸気と不活性ガスとの混合ガスを発生する蒸気発生部と、

- 15    処理すべき複数枚の基板を互いに等ピッチで平行かつ垂直な姿勢で支持する支持手段と、

前記支持手段によって支持された基板の集合体を収容する洗浄処理槽と、

前記洗浄処理槽の上部開口を覆う蓋体と、

前記蓋体に設けられた噴射ノズルと、

前記蒸気発生部と前記噴射ノズルとを連通する第1の配管と、

- 20    を備えた基板処理装置において、前記第1の配管及び噴射ノズルにそれぞれヒータを付設し、前記各ヒータの制御により前記噴射ノズルから噴射される乾燥ガス中にサブミクロンサイズの有機溶剤ミストが含まれるようにしたことを特徴とする基板処理装置。

- 25    6.    前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記第1の配管内温度を  $T_2$ 、

前記噴射ノズル内の温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴と

する請求の範囲 5 に記載の基板処理装置。

$$T_1 \leq T_2 \leq T_3$$

7. 更に、前記第 1 の配管の途中に接続され、前記不活性ガスと同種の希釈ガス  
5 を供給する第 2 の配管を有し、

前記蒸気発生部内の温度を  $T_1$ 、

前記第 1 の配管内の前記蒸気発生部から前記第 2 の配管との接続点までの温度  
を  $T_2'$ 、

前記第 2 の配管内の温度を  $T_4$ 、

10 前記第 1 の配管内の前記第 2 の配管との接続点から前記ノズルまでの温度を  $T_2''$ 、

前記噴射ノズル内の温度を  $T_3$ 、

としたとき、これらの温度が次のような関係となるように制御したことを特徴とする請求の範囲 5 に記載の基板処理装置。

15 
$$T_1 \leq T_2' \leq T_4 \leq T_2'' \leq T_3$$

8. 前記第 1 の配管と第 2 の配管との接続点の下流で、前記噴射ノズルの上流  
にスタティックミキサを設けたことを特徴とする請求の範囲 7 に記載の基板処理  
装置。

20

9. 前記有機溶剤は、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、1-  
メトキシ-2-プロパノール、エチル・グリコール、1-プロパノール、2-ブ  
ロパノール、テトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも 1 種であ  
り、前記不活性ガスは窒素、アルゴン、ヘリウムから成る群から選択される少な  
くとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の基  
25 板処理装置。

圖 1

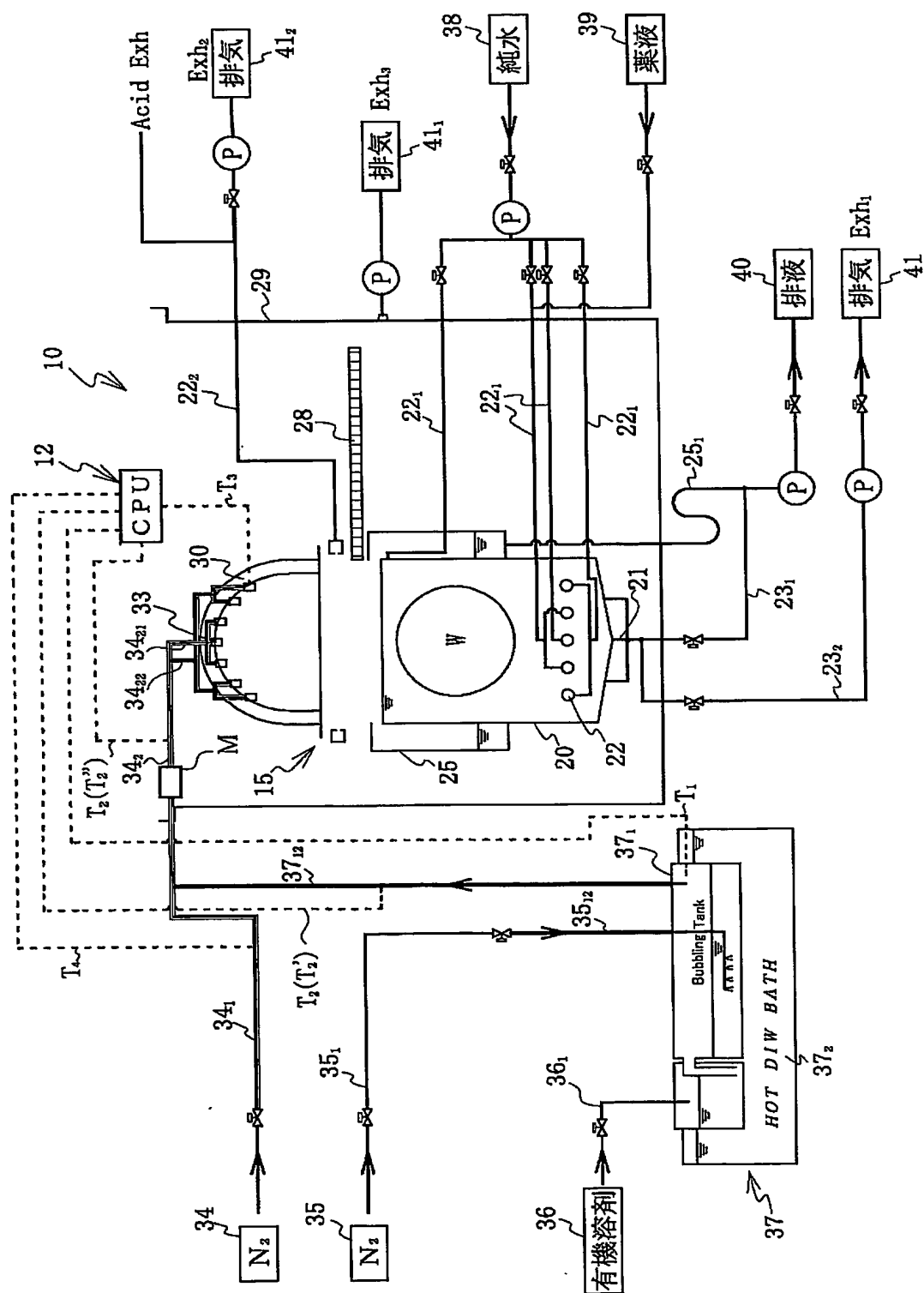
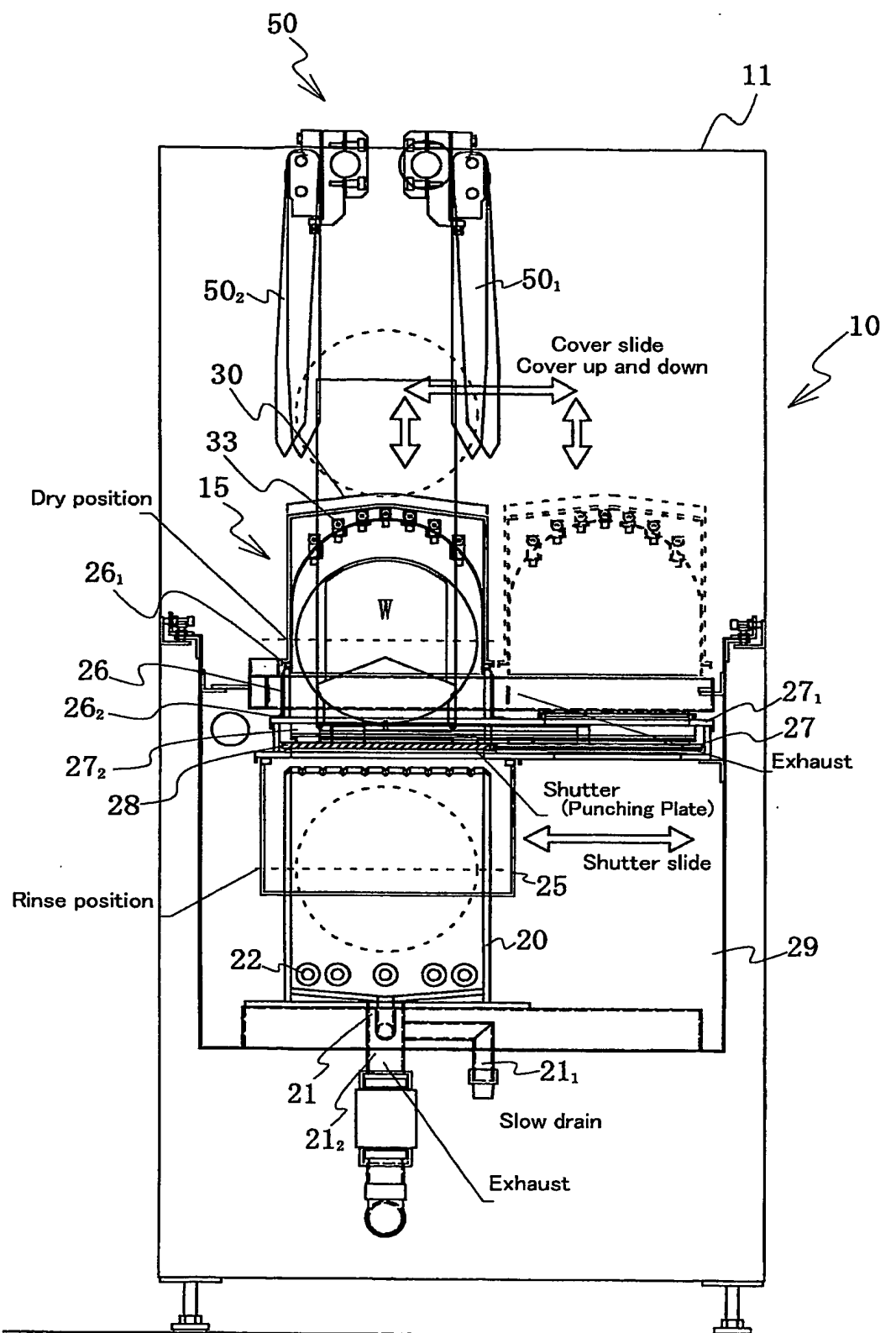


図 2



**图 3**

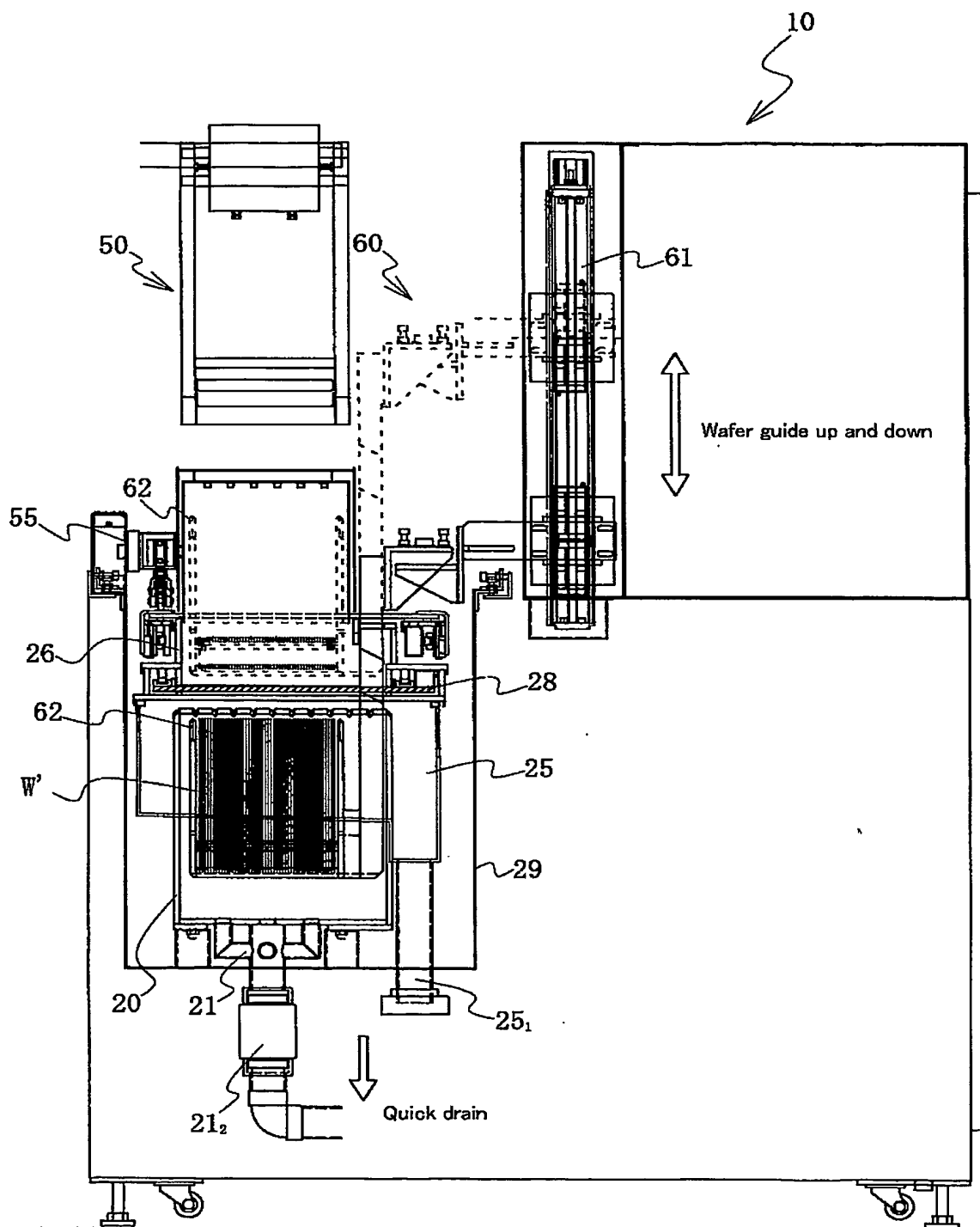


図 4

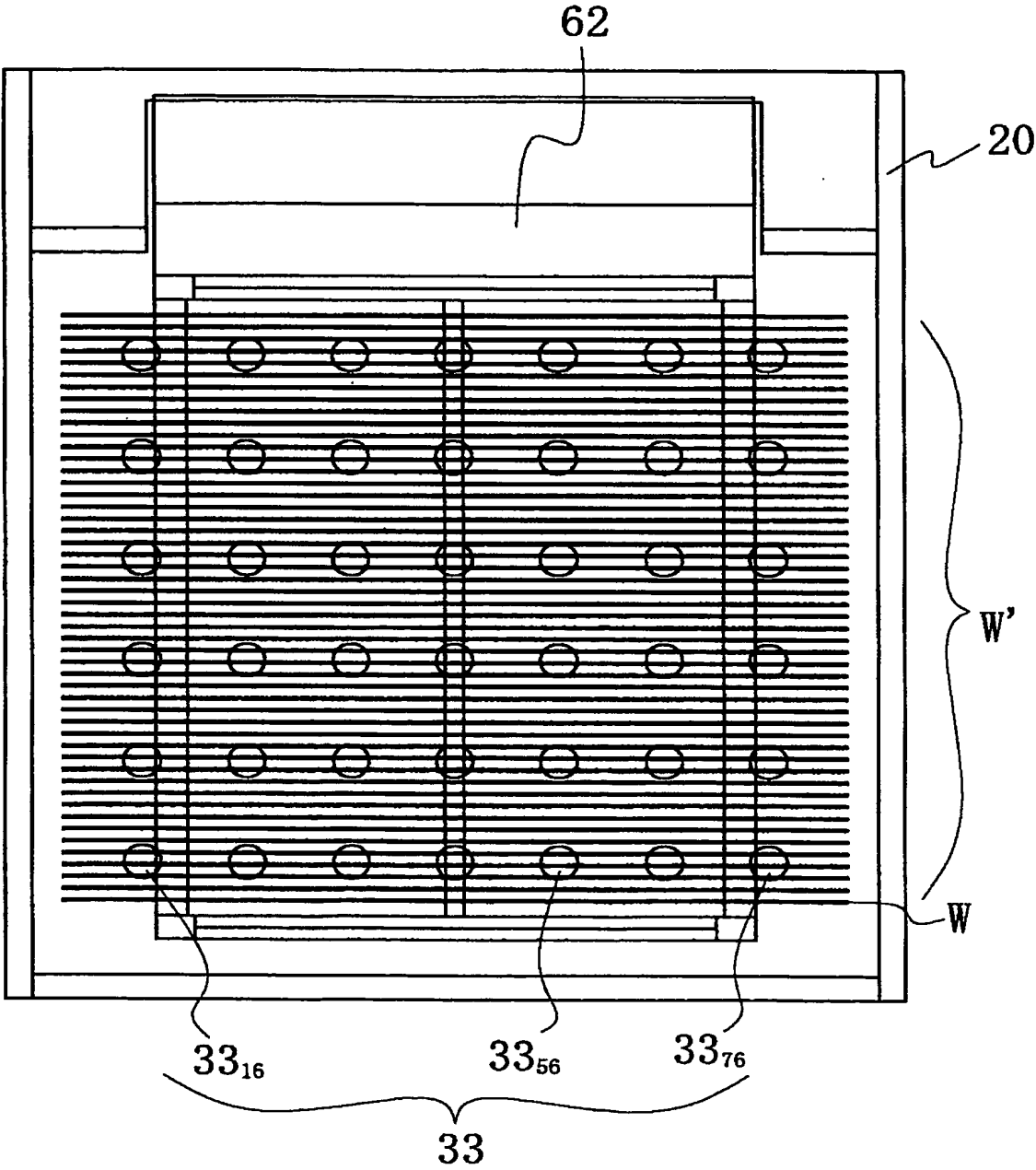


図 5

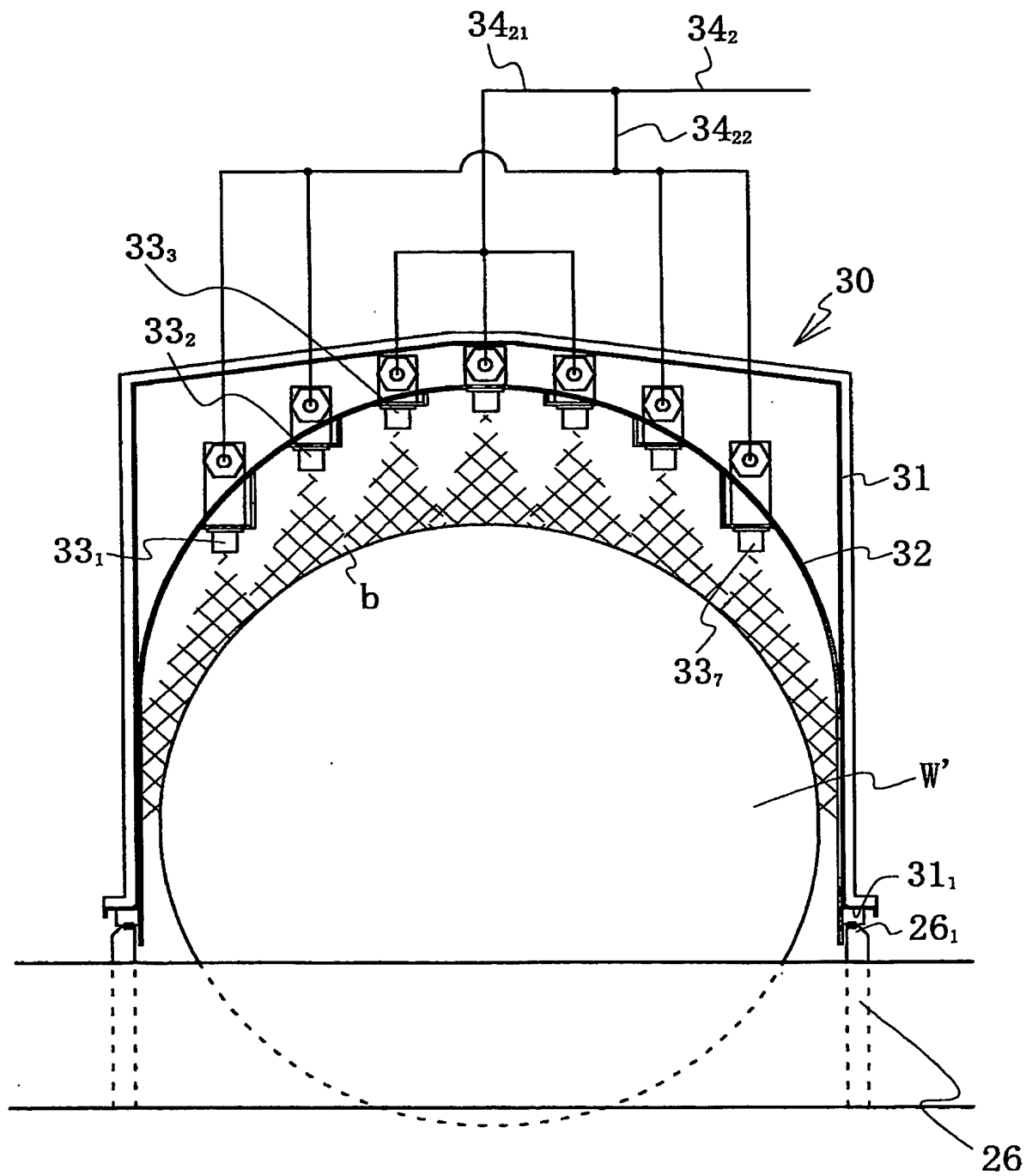




図 6

	洗浄		乾燥 1	乾燥 2	乾燥 3
HF Dip					
DIW					
DIW節水					
Slow up Speed					
Purge N <sub>2</sub>					
Quick Drain					
多孔板 <sub>IN</sub>					
IPA供給				N <sub>2</sub> I P A	
Dry N <sub>2</sub>					

図 7

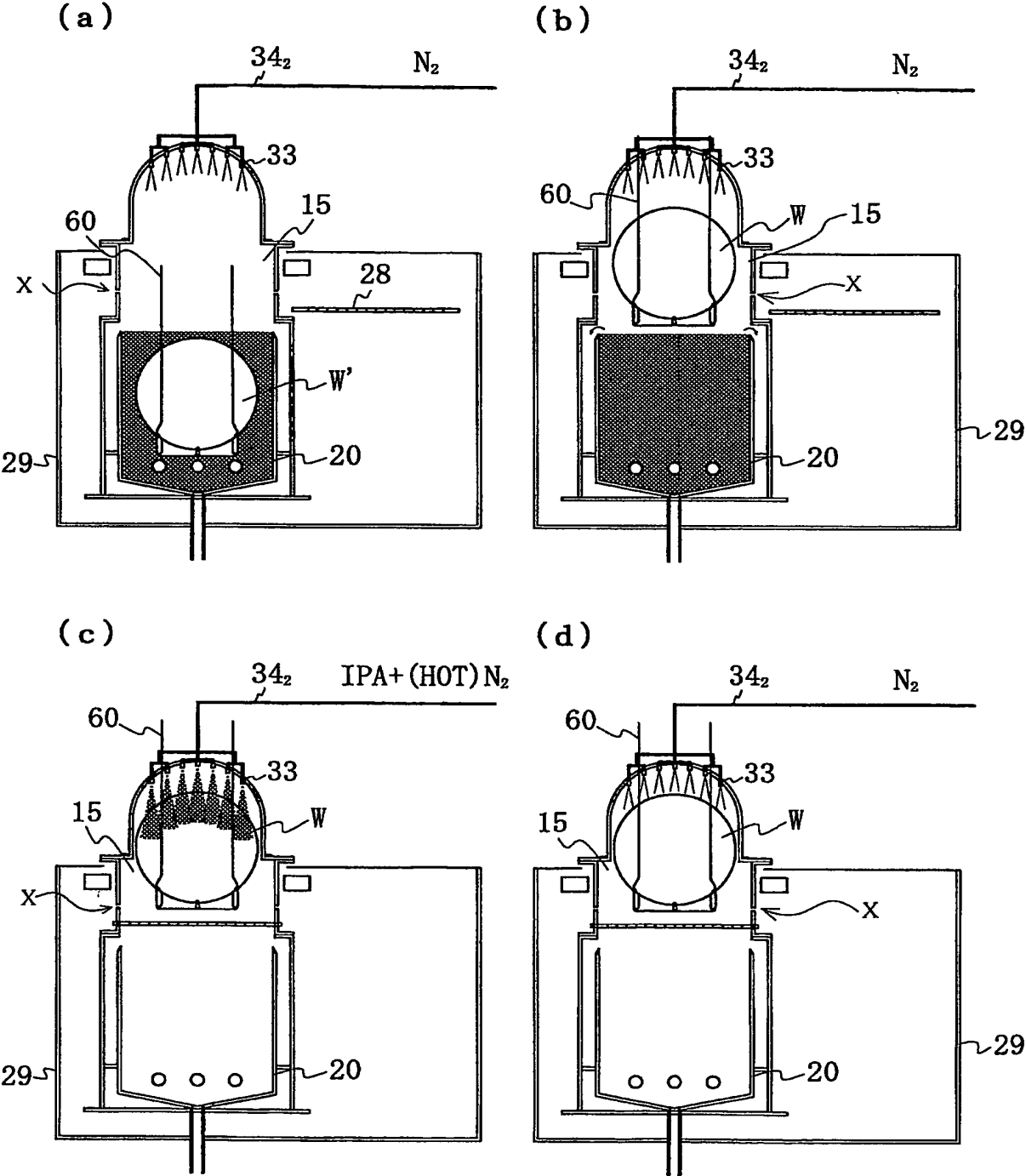
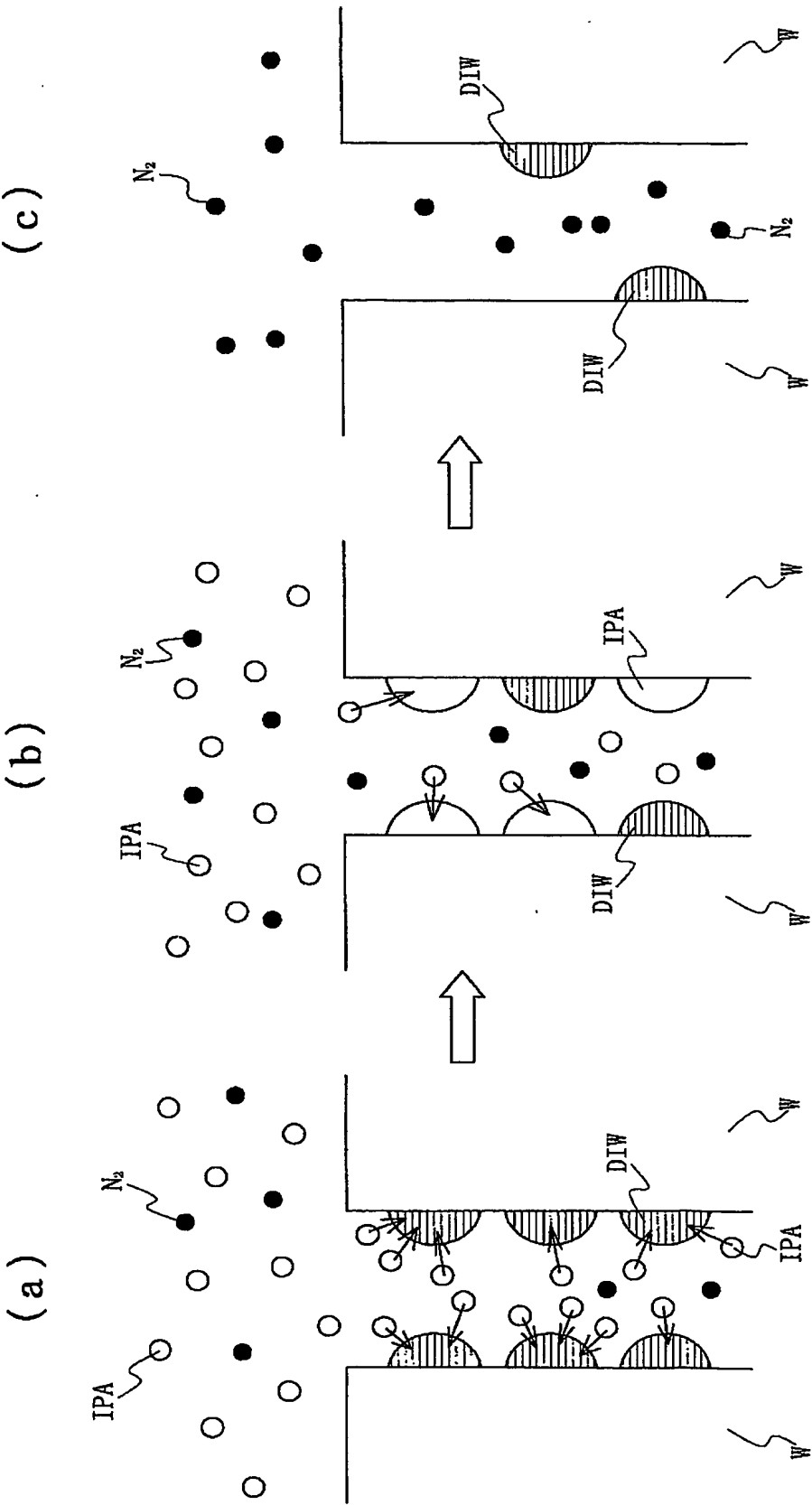


図 8



9/11

9

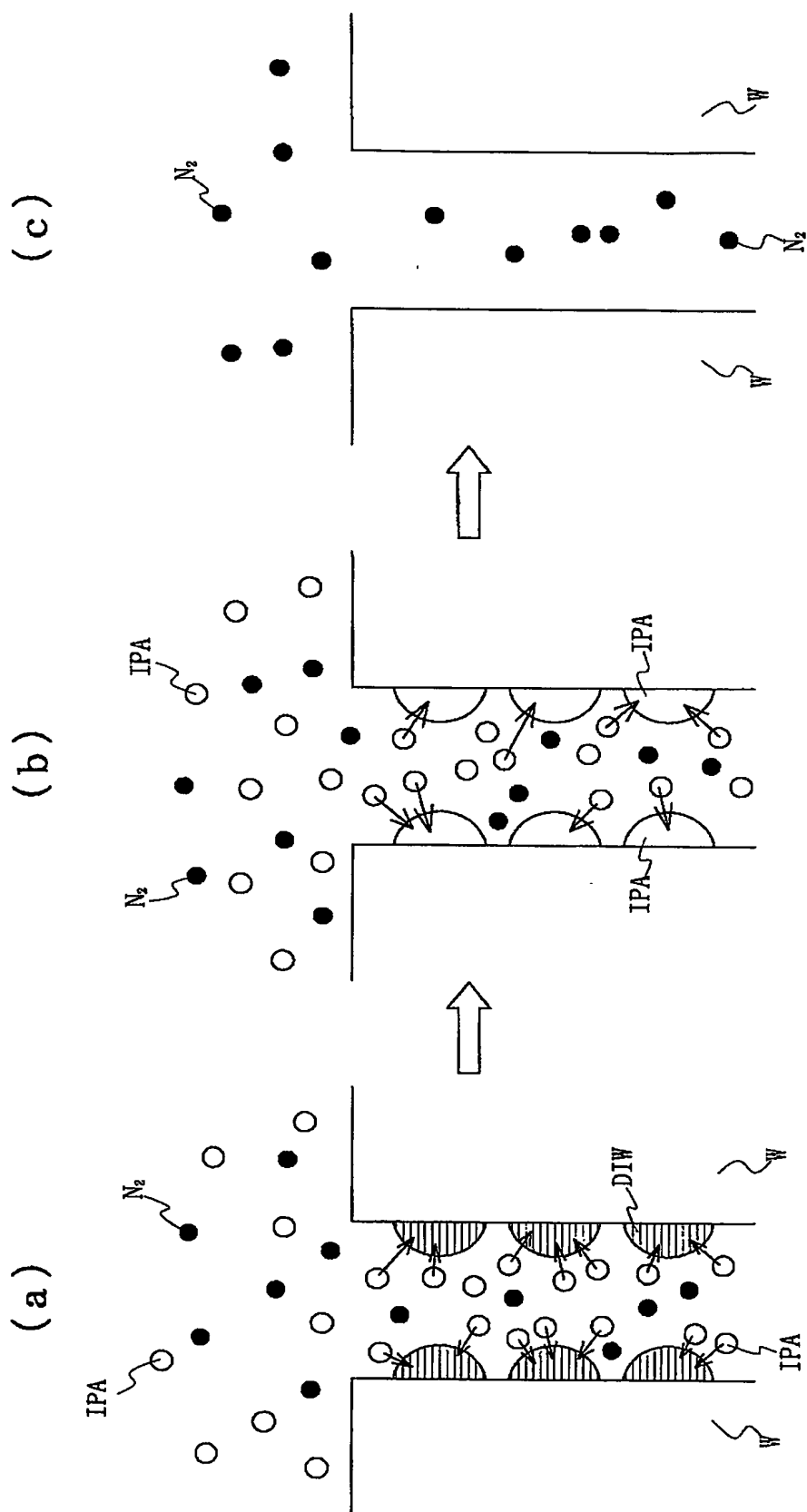


図 10

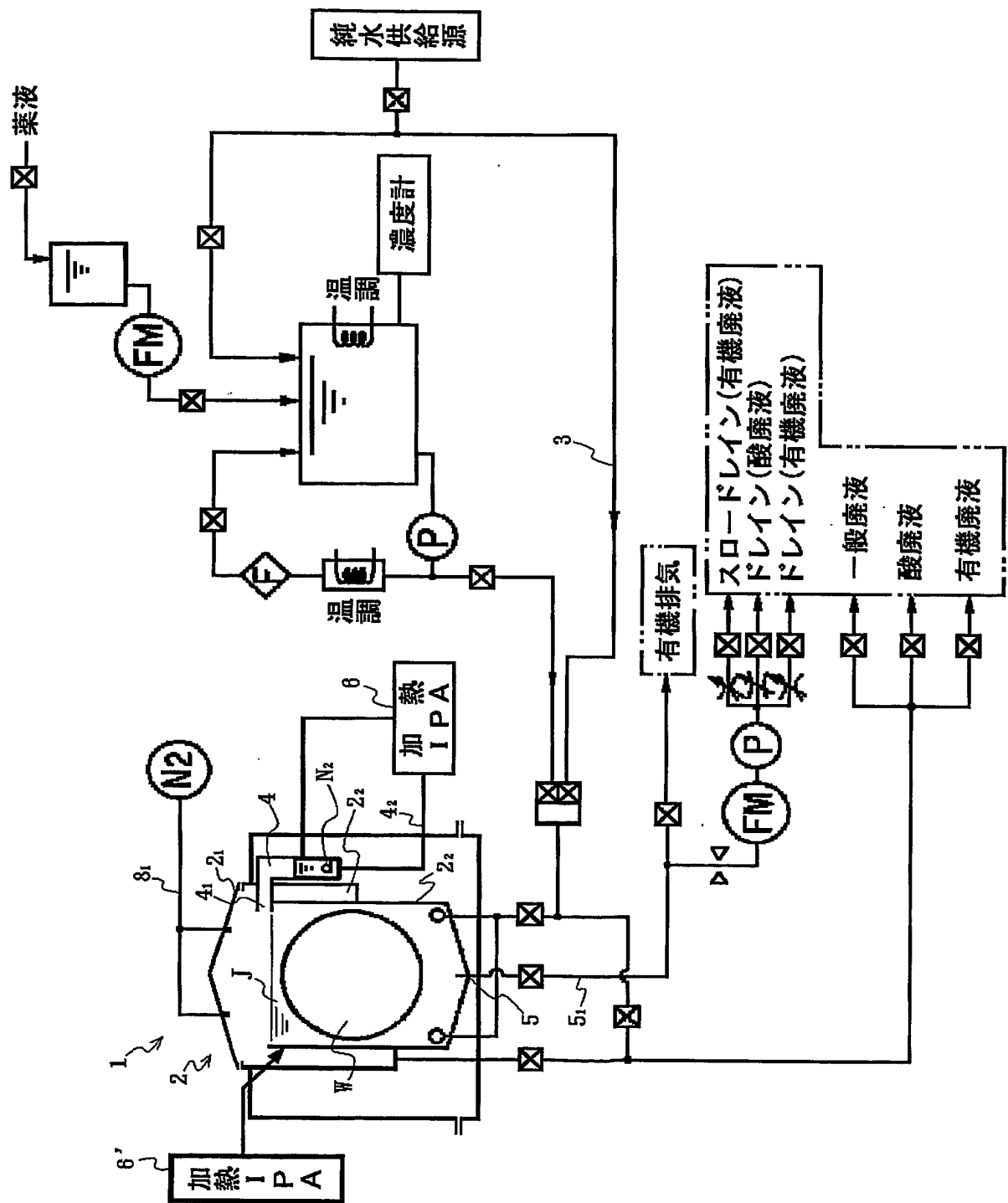
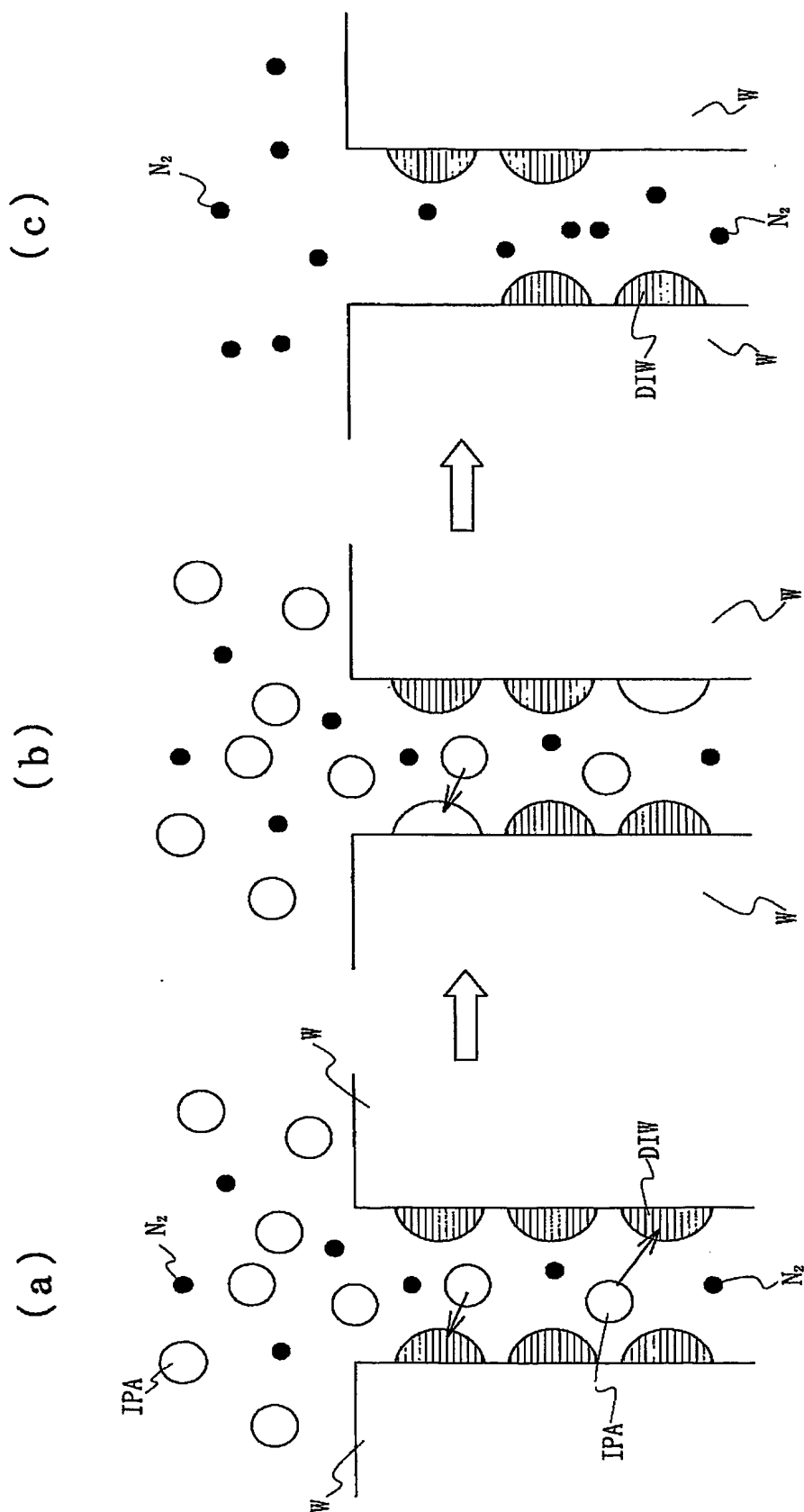


図 11



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年12月02日（02. 12. 2003）火曜日 14時57分47秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4. 17(v)及び51の2. 1(a)(v)）	本国際出願に関し、  エス・イー・エス株式会社は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付：	2003年06月04日（04. 06. 2003）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称：	日本経済新聞 朝刊 12版 17頁
VIII-5-1 (iv)	開示の場所：	
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。：	すべての指定国

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15431

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-55543 A (Tokyo Electron Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-134461 A (Sony Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1-4, 6-9
Y	JP 10-118586 A (Komatsu Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-4, 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 February, 2004 (04.02.04)

Date of mailing of the international search report  
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15431

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-191549 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	3, 7
Y	JP 2002-359221 A (M·FSI Kabushiki Kaisha), 13 December, 2002 (13.12.02), Full text; Figs. 1 to 15 (Family: none)	8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-55543 A (東京エレクトロン株式会社) 2000.02.25 全文、図1-10 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-134461 A (ソニー株式会社) 2002.05.10 全文、図1-11 (ファミリーなし)	1-4、6-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.02.04

国際調査報告の発送日

24.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金丸 治之

3K

9535

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-118586 A (株式会社小松製作所) 1998. 05. 12 全文、図1-5 (ファミリーなし)	1-4、6-9
Y	JP 11-191549 A (大日本スクリーン製造株式会社) 1999. 07. 13 全文、図1-4 (ファミリーなし)	3、7
Y	JP 2002-359221 A (エム・エフエスアイ株式会社)、2002. 12. 13 全文、図1-15 (ファミリーなし)	8